



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

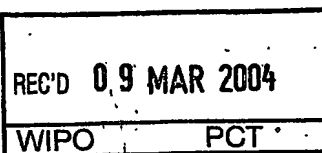
Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N. VA2003 A 000004



EPO - DG 1

11 02 2004

(77)

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

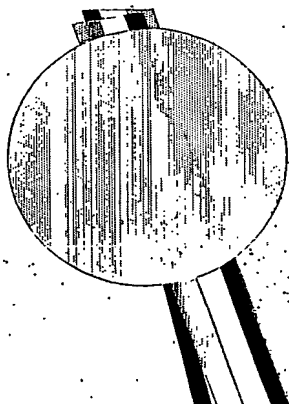
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Roma, li 28 OTT. 2003

IL DIRIGENTE

Paola Giuliano

Dr.ssa Paola Giuliano



AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO A

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione LAMBERTI S.p.A. codice 01425250121 SP
 Residenza ALBIZZATE (VARESE)
 2) Denominazione _____ codice _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome GIARONI PAOLA cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza LAMBERTI S.p.A.
 via PIAVE n. 18 città ALBIZZATE cap 21041 (prov) VA

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario GIARONI PAOLA C/O LAMBERTI SPA
 via PIAVE n. 18 città ALBIZZATE cap 21041 (prov) VA

D. TITOLO _____ classe proposta (sez/cl/sci) C08F gruppo/sottogruppo ☐ /
EMULSIONI ACQUOSE DI POLIVINILESTERI CONTENENTI IDROSSIPROPILGUARO

ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒ SE ISTANZA: DATA ☐ / ☐ / N. PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome
 1) RINALDI CRISTINA 3) PELOSI MARCO
 2) BONELLI MARCO 4) PFEIFFER UGO CLAUDIO

F. PRIORITA' Nazione o Tipo di priorità numero di domanda data di deposito allegato S/R SCIOGLIMENTO RISERVE
 1) _____ ☐ / ☐ / _____
 2) _____ ☐ / ☐ / _____
 Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI _____

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es. _____
 Doc. 1) ☒ PROV ☐ n. pag 13 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) ☐ PROV ☐ n. tav _____ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 Doc. 3) ☐ RIS ☒ lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
 Doc. 4) ☐ RIS ☐ designazione inventore
 Doc. 5) ☐ RIS ☐ documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) ☐ RIS ☐ autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) _____ nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale lire EURO 188,51 obbligatorio

COMPILATO IL 23 / 01 / 2003 FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

PAOLA GIARONI

CONTINUA (S/NO) ☒ _____

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA (S/NO) ☒ _____

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA ARTIGIANATO AGRICOLTURA DI VARESE codice 12

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA VA/2003/A/000004 Reg. A

L'anno DUEMILATRE, il giorno VENTIQUATTRO del mese di GENNAIO

il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 01 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE NESSUNA

IL DEPOSITANTE
PAOLA GIARONI



L'UFFICIALE ROGANTE
LUISA DE ZORZI

FOGLIO AGGIUNTIVO n. 1

di totali 1

DOMANDA N. _____

REG. A

A. RICHIEDENTE (I)

N.G.

Denominazione	_____	_____
Residenza	_____	codice _____
Denominazione	_____	_____
Residenza	_____	codice _____
Denominazione	_____	_____
Residenza	_____	codice _____
Denominazione	_____	_____
Residenza	_____	codice _____
Denominazione	_____	_____
Residenza	_____	codice _____
Denominazione	_____	_____
Residenza	_____	codice _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

5) LI BASSI GIUSEPPE

cognome nome

F. PRIORITA'

Nazione o organizzazione	Tipo di priorità	Numero di domanda	Data di deposito	Allegato S/R	SCIOGLIMENTO RISERVE	
					Data	N° protocollo
			<input type="checkbox"/> /		___/___/___	_____
			<input type="checkbox"/> /		___/___/___	_____
			<input type="checkbox"/> /		___/___/___	_____
			<input type="checkbox"/> /		___/___/___	_____
			<input type="checkbox"/> /		___/___/___	_____
			<input type="checkbox"/> /		___/___/___	_____
			<input type="checkbox"/> /		___/___/___	_____

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

PAOLA GIARONI

paola giaroni
Luigi De Zorzi
Luigi De Zorzi

SPAZIO RISERVATO ALL'UFFICIO CENTRALE BREVETTI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

NUMERO DOMANDA VA/ 2003 /A/ 0 0 0 4 REG. A
 NUMERO BREVETTO _____

DATA DI DEPOSITO
 DATA DI RILASCIO

24 GEN. 2003
☐ / ☐ /

A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione LAMBERTI S.p.A
 Residenza VIA PIAVE 18 - 21041 ALBIZZATE (VA)

D. TITOLO

EMULSIONI ACQUOSE DI POLIVINILESTERI CONTENENTI IDROSSIPROPILGUARO

Classe proposta (sez./cl./scl) ☒ 08 F

(gruppo, sottogruppo)

☐ /

L. RIASSUNTO

La presente invenzione riguarda emulsioni acquose di polivinilesteri contenenti idrossipropilguaro con funzione di colloide protettore; tali emulsioni sono utili per la preparazione di pitture a base acqua.



M. DISEGNO

rg

24 GEN. 2003

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

**EMULSIONI ACQUOSE DI POLIVINILESTERI CONTENENTI
IDROSSIPROPILGUARO.**

Titolare:

5 LAMBERTI SpA - Albizzate (VA)

Depositata il **24 GEN. 2003** con il N° **VA/ 2003 /A/ 0 0 0 4****SETTORE DELL'INVENZIONE**

La presente invenzione si riferisce a emulsioni acquose di
polivinilesteri contenenti idrossipropilguaro con funzione di colloide
10 protettore.

Le emulsioni acquose di polivinilesteri contenenti
idrossipropilguaro sono caratterizzate dall'avere una migliorata
stabilità meccanica, elevata resistenza al gelo e al calore, e si
sono rivelate particolarmente utili per la preparazione di pitture
15 aventi, una volta applicate, spiccate caratteristiche di resistenza
all'acqua.

Nella presente invenzione con il termine polivinilesteri si intendono
sia gli omopolimeri di vinilesteri, sia i copolimeri di uno o più
vinilesteri, in cui i vinilesteri sono presenti in quantità maggiore del
20 30% in peso sul peso totale dei monomeri, con uno o più
monomeri etilenicamente insaturi, e in particolare con etilene;
dibutil maleato; bis(2-etilesil) maleato; etil, metil e 2-etilesil acrilato
o metacrilato; acido acrilico o metacrilico.

E' noto che nella produzione commerciale di polimeri vinilici in
25 emulsione acquosa, si utilizzano normalmente sia tensioattivi che

hg

24 GEN. 2003

colloidi protettori; questi ultimi sono polimeri solubili in acqua e vengono utilizzati sia per stabilizzare l'emulsione durante la reazione di polimerizzazione e condurla in maniera ottimale, sia per migliorare la stabilità e la reologia delle emulsioni.

5 In particolare, la stabilità dell'emulsione acquosa durante la reazione di polimerizzazione è fondamentale per ottenere un prodotto finito con un bassissimo contenuto di coagulo (grumi), condizione questa essenziale per evitare perdita di polimero, tempi lunghi di filtrazione e difficoltà di successiva lavorazione.

10 L'assenza di coaguli è inoltre essenziale per ottenere pitture prive di difetti superficiali, in particolare prive di striature, puntinature, microcrateri ecc.

In generale, è noto che la resistenza all'acqua del film ottenibile a partire da una emulsione acquosa di polivinilesteri (e quindi anche

15 quella della corrispondente pittura) dipende dalle condizioni di polimerizzazione, che sono a loro volta fortemente influenzate dal tipo e dalla quantità di colloide protettore utilizzato.

I colloidi protettori più comunemente usati sono l'alcol polivinilico e alcuni derivati della cellulosa, quali l'idrossietilcellulosa e

20 l'idrossietilmetilcellulosa; a questo proposito si veda quanto descritto in US 4,845,175 e US 3,819,593.

La ricerca di nuovi colloidi protettori per la polimerizzazione in emulsione acquosa è ancora oggi assai attiva; a titolo esemplificativo ricordiamo i brevetti US 6,475,632 e

25 US 6,025,427.

hg

24 GEN. 2003

E' assai difficile individuare un nuovo colloide protettore che sia in grado di migliorare una caratteristica tecnica dell'emulsione o del film da essa ottenibile, senza influenzare negativamente le altre caratteristiche tecniche, comunque essenziali per l'utilizzo industriale del prodotto; purtroppo migliorando una proprietà si altera molto spesso l'equilibrio esistente tra le altre.

E' stato ora sorprendentemente trovato che, utilizzando idrossipropilguaro con un grado di sostituzione molare maggiore di 1 come colloide protettore nella polimerizzazione in emulsione acquosa di vinilesteri si ottiene un'emulsione avente caratteristiche comparabili e in genere migliori a quelle delle emulsioni acquose ottenute utilizzando i colloidi protettori comunemente utilizzati.

Questo è tanto più sorprendente in quanto abbiamo verificato preliminarmente che l'uso di idrossipropilguaro con sostituzione molare inferiore a 1 non porta a risultati soddisfacenti.

Nel presente testo con l'espressione "polimerizzazione in emulsione acquosa di vinilesteri" si intende sia l'omopolimerizzazione in emulsione acquosa di un vinilestere, sia la copolimerizzazione in emulsione acquosa di uno o più vinilesteri con uno o più monomeri etilenicamente insaturi, e in particolare etilene; dibutil maleato; bis(2-etilesil) maleato; etil, metil e 2-etilesil acrilato o metacrilato; acido acrilico o metacrilico; i vinilesteri essendo presenti in quantità maggiore del 30% in peso sul peso totale dei monomeri.

pg

24 GEN. 2003

I vinilesteri utilizzabili per la realizzazione della presente invenzione sono scelti tra vinil acetato, vinil formiato, vinil propionato, vinil isobutirrato, vinil pivalato, vinil 2-ètilsesanoato, esteri vinilici di acidi monocarbossilici C9-C10 saturi ramificati (quali in particolare vinil versato), vinil esteri di acidi grassi saturi o insaturi (quali vinil laurato, vinil stearato).

Tra questi, particolarmente preferiti sono vinil acetato e vinil versato.

L'idrossipropilguaro utilizzato per la realizzazione della presente invenzione ha un grado di sostituzione molare (MS) maggiore di 1, preferibilmente compreso tra 1 e 4, più preferibilmente tra 1,5 e 3 e una viscosità al 2% compresa tra 1.000 e 25.000 mPa*s.

Come è noto nel caso dei più comuni colloidi protettori, per un impiego ottimale, anche la viscosità dell'idrossipropilguaro dipende fortemente dal tipo di prodotto finale desiderato.

Nel presente testo con il termine "viscosità" si intende la viscosità Brookfield di una soluzione acquosa del prodotto alla concentrazione indicata e a 20°C; con l'espressione "sostituzione molare" si intende alla sostituzione molare misurata mediante $^1\text{H-NMR}$.

Preferibilmente l'idrossipropilguaro utilizzabile per la realizzazione della presente invenzione è reticolato con una quantità di gliosale compresa tra 0,3 e 1,5 parti in peso, più preferibilmente tra 0,4 e 0,8, la quantità totale di gliosale presente essendo determinata mediante reazione con 2-idrazono-2,3-diidro-3-metilbenzotiazolo



hg

24 GEN. 2003

cloridrato, secondo il metodo descritto in "Kunststoffe im Lebensmittelverkehr" Ed. Carl Heymanns Verlag KG, 1999, p 228-231.

L' idrossipropilguaro reticolato è ottenuto mediante trattamento
5 con da 0,3 a 1,5 parti in peso di gliossale; oppure,
vantaggiosamente, detto idrossipropilguaro è ottenuto mediante
trattamento con dal 2 al 3%, preferibilmente dal 2,2 al 2,8%, in
peso di gliossale sotto forma di soluzione acquosa a pH <6 e a
temperatura ambiente e successivo lavaggio della durata di 30-90
10 minuti con acqua a pH<6, come descritto nella domanda di
brevetto italiana N° VA2002A000023.

In particolare si è trovato che nella polimerizzazione in emulsione
acquosa di vinilesteri l'utilizzo di una quantità di idrossipropilguaro
compresa tra 0,3 e 4% in peso rispetto al peso dei monomeri,
15 preferibilmente tra 1,0 e 3%, permette di ottenere le dimensioni
particellari medie desiderate, inferiori a 1 micron e preferibilmente
comprese tra 0,1 e 0,7 micron.

La polimerizzazione in emulsione acquosa di vinilesteri viene
condotta secondo quanto ben noto ai tecnici del ramo, mediante
20 aggiunta di uno o più iniziatori di polimerizzazione radicalica,
preferibilmente a temperatura compresa tra 50 e 90°C.

Preferibilmente le emulsioni acquose di polivinilesteri della
presente invenzione sono ottenute per copolimerizzazione di una
quantità in peso di vinil acetato compresa tra 65 e 75 parti e una
25 quantità in peso di vinil versatato compresa tra 35 a 25 parti.

**24 GEN. 2003**

Le emulsioni acquose della presente invenzione si sono rilevate particolarmente utili per la preparazione di pitture a base acqua con elevate caratteristiche di resistenza all'acqua, viscosità stabili nel tempo e migliorati valori di abrasione a secco e a umido.

5 **Esempio 1.**

In un reattore a 5 colli da 1,5 l munito di agitazione, riscaldatore e ricadere si caricano 250 g di acqua, 5,00 g di Rewopol SB FA 50 (alcol grasso etere solfosuccinato di sodio, tensioattivo commercializzato da Goldschmidt AG), 2,5 g di idrossipropilguaro
10 avente MS 1,8, viscosità 8.200 mPa*s a 20 rpm e reticolato con 0,5% in peso di gliossale.

Si caricano in un premiscelatore 243,5 g di acqua, 3,0 di Rewopol SB FA 50, 14,5 g di NF 30 ETO 70% (nonilfenolo etossilato commercializzato da Cesalpinia Chemicals SpA), 475 g
15 di vinil acetato e 4 g di acido acrilico.

Si porta il contenuto del reattore a 75° C e si carica il contenuto del premiscelatore e 0,5 g di potassio persolfato, bilanciando le aggiunte in modo da impiegare 3 ore per completarle, mantenendo la temperatura a 75-80°C.

20 Al termine delle aggiunte si mantiene a 75 °C per 2 ore.

Si raffredda e si scarica filtrando su tela da 150 micron, ottenendo una emulsione acquosa di polivinil acetato (Emulsione 1) con viscosità a 20 rpm pari a 298 mPa*s e un secco del 46,9% (determinato con termobilancia Mettler HB43 impostando la

pg

24 GEN. 2003

temperatura per due minuti a 190°C e in seguito a 160°C fino a peso costante).

Esempio 2 (comparativo)

In un reattore a 5 colli da 1,5 l munito di agitazione, riscaldatore e
5 ricadere si caricano 250 g di acqua, 5,00 g di Rewopol SB FA 50
(alcol grasso etere solfosuccinato di sodio, tensioattivo
commercializzato da Goldschmidt AG), 2,5 g di Cellosize QP100
(idrossietilcellulosa commercializzata da Union Carbide)
Si caricano in un premiscelatore 243,5 g di acqua, 3,0 di
10 Rewopol SB FA 50, 14, 5 g di NF 30 ETO 70% (nonilfenolo
etossilato commercializzato da Cesalpinia Chemicals SpA), 475 g
di vinil acetato e 4 g di acido acrilico.

Si porta il contenuto del reattore a 75° C e si carica il contenuto
del premiscelatore e 0,5 g di potassio persolfato, bilanciando le
15 aggiunte in modo da impiegare 3 ore per completarle,
mantenendo la temperatura a 75-80°C.

Al termine delle aggiunte si mantiene a 75 °C per 2 ore.

Si raffredda e si scarica filtrando su tela da 150 micron, ottenendo
una emulsione acquosa di polivinil acetato (Emulsione 2) con
20 viscosità a 20 rpm pari a 1860 mPa*s e un secco del 48, 9%
(determinato con termobilancia Mettler HB43 impostando la
temperatura per due minuti a 190°C e in seguito a 160°C fino a
peso costante).

fg

24 GEN. 2003

Prove di valutazione delle emulsioni acquose.

Le emulsioni acquose di polivinil acetato ottenute come descritto negli Esempi 1 e 2 vengono valutate con i seguenti metodi

a. Stabilità al gelo (freeze-thaw stability).

- 5 200 g di emulsione vengono messe in un barattolo di plastica chiuso e poste in congelatore a 0°C per 24 ore; il barattolo viene quindi riportato a temperatura ambiente e mantenuto a questa temperatura per 8 ore. Il ciclo viene ripetuto finché l'emulsione non coagula totalmente oppure finché vengono completati tre cicli.

10 b. Stabilità meccanica.

200 g di emulsione vengono messi in un miscelatore Hamilton Beach e miscelati per 30 minuti o fino a coagulazione dell'emulsione.

c. Stabilità al calore

- 15 100 g di emulsione vengono introdotti in un barattolo di plastica chiuso da 200 ml e mantenuti a 60° C per una settimana. I campioni sono quindi valutati in base alla formazione di geli e alla separazione di fasi.

d. Comportamento reologico.

- 20 La viscosità dell'emulsione viene misurata con il metodo Brookfield a 5 e a 50 rpm e si calcola il rapporto tra il valore della viscosità a 5 rpm e quello a 50 rpm; il valore ottimale è compreso tra 3 e 5.



**24 GEN. 2003**

e. pH

Il pH delle emulsioni viene misurato il giorno dopo la preparazione usando un piaccametro. Il valore ottimale è compreso tra 4 e 5.

f. Dimensioni particellari.

- 5 Le dimensioni particellari medie del polimero in emulsione vengono determinate con un Coulter N4 90°.

I risultati ottenuti con i metodi sopra riportati sono riassunti nella seguente Tabella (Tabella 1)

10 Tabella 1

	a	b	c	d	e	f
Emulsione 1	3 cicli	>30 min.	buona	3,1	4,5	0,4 μm
Emulsione 2	<1 ciclo	2 min.	buona	3,1	4,5	0,4 μm

Prove di valutazione dei film.

- I film vengono preparati stendendo le emulsioni acquose di polivinil acetato degli Esempi 1 e 2 con un apposito strumento in
- 15 grado di depositare uno strato dello spessore di 300 micron e lasciando asciugare per tre giorni a temperatura di 23°C in camera condizionata. I film vengono quindi valutati come segue per la resistenza all'acqua. Tre campione di film per ciascuna emulsione vengono pesati e immersi in acqua per 4 giorni.
- 20 Si misura quindi l'incremento medio in peso dei campioni rispetto ai valori iniziali.

I dati ottenuti sono riportati nella seguente tabella (Tabella 2).

24 GEN. 2003

Tabella 2

	% in peso di incremento medio
Film da Emulsione 1	0,8
Film da Emulsione 2	1,5

24 GEN. 2003

RIVENDICAZIONI

1. Colloide protettore per la polimerizzazione in emulsione
acquosa di vinilesteri caratterizzato dal fatto di essere
costituito da idrossipropilguaro avente sostituzione molare
(MS) compresa tra 1 e 4 e viscosità al 2% compresa tra 1.000
e 25.000 mPa*s.
2. Colloide protettore per la polimerizzazione in emulsione
acquosa di vinilesteri secondo la rivendicazione 1., in cui
l'idrossipropilguaro ha sostituzione molare compresa tra 2 e 3.
3. Colloide protettore per la polimerizzazione in emulsione
acquosa di vinilesteri secondo la rivendicazione 1. o 2., in cui
l'idrossipropilguaro è reticolato con una quantità di gliossale
compresa tra 0,3 e 1,5 parti in peso.
4. Colloide protettore per la polimerizzazione in emulsione
acquosa di vinilesteri secondo la rivendicazione 3., in cui
l'idrossipropilguaro è reticolato con una quantità di gliossale
compresa tra 0,4 e 0,8 parti in peso.
5. Colloide protettore per la polimerizzazione in emulsione
acquosa di vinilesteri secondo le rivendicazioni 3. e 4., in cui
l'idrossipropilguaro reticolato è ottenuto mediante trattamento
con dal 2 al 3% in peso di gliossale.
6. Colloide protettore per la polimerizzazione in emulsione
acquosa di vinilesteri secondo la rivendicazione 5., in cui
l'idrossipropilguaro reticolato è ottenuto mediante trattamento
con dal 2,2 al 2,8% in peso di gliossale.

24 GEN. 2003

7. Colloide protettore per la polimerizzazione in emulsione
acquosa di vinilesteri secondo le rivendicazioni 5. e 6., in cui il
trattamento avviene con gliossale sotto forma di soluzione
acquosa a pH <6 e a temperatura ambiente e successivo
5 lavaggio della durata di 30-90 minuti con acqua a pH<6.
8. Emulsione acquosa di polivinilesteri contenente una quantità di
idrossipropilguaro compresa tra 0,3 e 4% in peso rispetto al
polivinilestere.
9. Emulsione acquosa di polivinilesteri secondo la rivendicazione
10 8., in cui la quantità di idrossipropilguaro è compresa tra 1 e
3% in peso rispetto al polivinilestere.
10. Emulsione acquosa di polivinilestere secondo le rivendicazioni
8. o 9., caratterizzata dal fatto che detto polivinilestere è
ottenuto per copolimerizzazione di una quantità in peso di vinil
15 acetato compresa tra 65 e 75 parti e una quantità in peso di
vinil versatato compresa tra 35 a 25 parti.

Albizzate,

Lamberti SpA

dr.ssa Paola Giaroni

20

